

第 VIII (iii) 栏 声明：有权要求优先权

声明必须与规程 213 条的标准语句一致；参见对于 VIII、VIII (i) 到 (v) (概述) 和专门对于 VIII (iii) 的说明。如果不使用本栏，则请求书中不应包括该页。

关于申请人在国际申请日有权要求下面指明的在先申请优先权的声明，如果该申请人不是在先申请的申请人或在提交在先申请后，申请人的姓名进行了变更。（4.17(iii)和 51 之二.1(a)(iii)）：

关于 本国际申请，

PCT/CN / 号国际申请，

中国石油化工股份有限公司

基于下列事项，有权要求申请号为 CN 00109220.0 的在先申请的优先权：

 作为发明人

 的雇主是/曾是有权的

中国石油化工集团公司 于

2001年6月1日 向 中国石油化工股份有限公司 进行的转让

 与

 于

年 月 日签订的协议

本声明在续第 VIII (iii) 栏中有续页。



第 VIII (iii) 栏 声明：有权要求优先权

声明必须与规程 213 条的标准语句一致；参见对于 VIII、VIII (i) 到 (v) (概述) 和专门对于 VIII (iii) 的说明。如果不使用本栏，则请求书中不应包括该页。

关于申请人在国际申请日有权要求下面指明的在先申请优先权的声明，如果该申请人不是在先申请的申请人或在提交在先申请后，申请人的姓名进行了变更。（4.17(iii)和 51 之二.1(a)(iii)）：

关于 日本国国际申请,

PCT/CN / 号国际申请,

中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

基于下列事项，有权要求申请号为 CN 00109220.0 的在先申请的优先权：

□ _____作为发明人

的雇主是/曾是有权的

中国石油化工集团公司北京化工研究院 于

2001年 6月 1 日向中国石油化工股份有限公司北京化工研究院进行的转让

与

年 月 日签订的协议

1

日本声明在续第 VIII (iii) 栏中有续页.

第 VIII (iv) 栏 声明：发明人资格声明（仅为了指定美国的目的）

声明必须与规程 214 条的标准语句一致；参见对于 VIII、VIII (i) 到 (v) (概述) 和专门对于 VIII (iv) 的说明。如果不使用本栏，则请求书中不应包括该页。

发明人资格声明 (4.17(iv) 和 51 之二.1(a)(iv))
(仅为了指定美国的目的)

我在此声明我相信我是要求保护和寻求专利的主题的原始、最初和唯一的（如果只列出了一个发明人）或者共同的（如果列出了不只一个发明人）发明人。

本声明是关于本国际申请的，它是其一个组成部分（如果本声明与国际申请一起提出）。

本声明是关于 PCT/_____ 号国际申请的（如果本声明根据细则 26 之三提出）。

我在此声明我的居所，邮寄地址，和国籍和列在我名字下面的一样。

我在此声明我已检查过并理解上述国际申请的内容，包括所述申请的权利要求书。在所述申请的请求书中，我按照 PCT 细则 4.10 写明了对外国优先权的任何要求，并且在下面的“在先申请”栏目下，通过申请号，国家或世界贸易组织成员，申请的日、月、年，我写明了向美国以外的国家提出的，其申请日早于所要求的外国优先权申请的申请日的任何专利申请或者发明人证书申请，包括指定至少一个除美国以外的国家的任何 PCT 国际申请。

在先申请: CN 00109220.0 15.06.2000

我在此承认自己有义务公开我知道的，根据美国联邦法规 (CFR) 第 37 篇第 1.56 条对确定专利性有实质意义的信息，包括对于部分继续申请，在该在先申请的申请日和该部分继续申请的 PCT 国际申请日之间可得到的实质性信息。

我在此声明所有根据我自己的知识所作的声明是真实的，并且所有根据信息和相信所作的声明相信是真实的；而且在作这些声明时我知道根据美国法典第 18 篇第 1001 条故意作假声明以及有关类似行为将受到罚款或监禁或二者并罚的惩罚，并且这样的故意假声明将危害申请或根据该申请授予的任何专利的有效性。

姓名: 乔金梁 国籍: 中国

居所: 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

邮寄地址: 北京市朝阳区北三环东路 14 号北京 100029

发明人签字: 乔金梁 日期: 2001.6.8

姓名: 刘铁群 国籍: 中国

居所: 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

邮寄地址: 北京市朝阳区北三环东路 14 号北京 100029

发明人签字: 刘铁群 日期: 2001.6.8

姓名: 张晓红 国籍: 中国

居所: 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

邮寄地址: 北京市朝阳区北三环东路 14 号北京 100029

发明人签字: 张晓红 日期: 2001.6.8

姓名: 高建明 国籍: 中国

居所: 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

邮寄地址: 北京市朝阳区北三环东路 14 号北京 100029

发明人签字: 高建明 日期: 2001.6.8

本声明在续第 VIII (iv) 栏中有续页。



第 VIII (iv) 栏 续页

姓名: 魏根柱 国籍: 中国

居所: 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

邮寄地址: 北京市朝阳区北三环东路14号北京1402信箱

发明人签字: 魏根柱 日期: 2001.6.8

姓名: 张师军 国籍: 中国

居所: 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

邮寄地址: 北京市朝阳区北三环东路14号北京1402信箱

发明人签字: 张师军 日期: 2001.6.8

姓名: 宋志海 国籍: 中国

居所: 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

邮寄地址: 北京市朝阳区北三环东路14号北京1402信箱

发明人签字: 宋志海 日期: 2001.6.8

姓名: 李久强 国籍: 中国

居所: 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

邮寄地址: 北京市朝阳区北三环东路14号北京1402信箱

发明人签字: 李久强 日期: 2001.6.8

姓名: 庄得川 国籍: 中国

居所: 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院

邮寄地址: 北京市朝阳区北三环东路14号北京1402信箱

发明人签字: 庄得川 日期: 2001.6.8

姓名: 国籍: 中国

居所:

邮寄地址:

发明人签字: 日期:



10/04/93 33

PCT/CN01/00972

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as designated Office

Date of mailing (day/month/year) 25 April 2002 (25.04.02)	
International application No. PCT/CN01/00972	International filing date (day/month/year) 15 June 2001 (15.06.01)
Applicant CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al	

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

copy(ies) of declaration(s) (Rule 47.1(a-ter))

*

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer SEYMANY Malathib Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION OF RECEIPT OF
RECORD COPY**
(PCT Rule 24.2(a))

To:

CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW
OFFICE
10/F
Ocean Plaza
158 Fuxingmennei Street
Beijing 100031
CHINE

Date of mailing (day/month/year) 30 August 2001 (30.08.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference IFC010022PCT	International application No. PCT/CN01/00973

The applicant is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application as detailed below.

Name(s) of the applicant(s) and State(s) for which they are applicants:

CHINA PETROEUM & CHEMICAL CORPORATION et al (for all designated States except

US)

ZHANG, Xiaohong et al (for US)

International filing date : **15 June 2001 (15.06.01)**

Priority date(s) claimed : **15 June 2000 (15.06.00)**

Date of receipt of the record copy by the International Bureau : **24 August 2001 (24.08.01)**

List of designated Offices :

AP : GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UC, ZW

EA : AM, AZ, DY, KC, KZ, MD, RU, TJ, TM

EP : AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR

OA : BI, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, RR, BG, BH, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,

EC, EE, ES, FI, GR, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU,

LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SF, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,

UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer: Anman QIU <i>liz</i>
Fax/fax No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.83.38

Form PCT/I8/301 (July 1998)

UUA250518



(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

10/049333

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2002年4月25日(25.04.02)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 02/33003 A1

(51) 国际分类号: C08L 101/00

(21) 国际申请号: PCT/CN01/00972

(22) 国际申请日: 2001年6月15日(15.06.01)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权: 00109220.0 2000年6月15日(15.06.00) CN

(71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN). 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院(CHINA RETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN).

(72) 发明人: 及

(75) 发明人/申请人(仅对美国): 乔金梁(QIAO, Jinliang) [CN/CN]; 刘轶群(LIU, Yiqun) [CN/CN]; 张晓红(ZHANG, Xiaohong) [CN/CN]; 高建明(GAO, Jianming) [CN/CN]; 魏根栓(WEI, Genshuan) [CN/CN]; 张师军(ZHANG, Shijun) [CN/CN]; 宋志海(SONG, Zhihai) [CN/CN]; 李久强(LI, Jiuqiang) [CN/CN]; 庄得川(ZHUANG, Dechuan) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN).

(74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

(54) Title: FULLY CURED THERMOPLASTIC ELASTOMER, PROCESS FOR ITS MANUFACTURE AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 一种全硫化热塑性弹性体及其制备方法和应用

(57) Abstract: The present invention provides a fully vulcanized thermoplastic elastomer and a processing method thereof, said thermoplastic elastomer has a rubber phase in which the particle size is controllable and the shape of the particle is sphere like. The fully vulcanized powdered rubber is blended with the plastics using normal rubber blending methods, thus obtained a fully vulcanized thermoplastic elastomer, the rubber phase of which has a controllable particle size and a sphere like shape. The resulted fully vulcanized thermoplastic elastomer exhibits high tensile strength and elongation at break, excellent appearance and processing properties.

(57) 摘要

本发明提供了一种橡胶相粒径可控、外形为类球形的全硫化热塑性弹性体及其制备方法。用普通橡胶共混的方法将全硫化粉末橡胶和塑料共混，由此而制得橡胶相粒径可控且外形为类球形、拉伸强度及断裂伸长率高、外观好且具有良好加工成型性的全硫化热塑性弹性体。



一种全硫化热塑性弹性体及其制备方法和应用

本发明涉及热塑性弹性体。更进一步地说，本发明涉及利用共混法制得的一种全硫化热塑性弹性体和这种全硫化热塑性弹性体的制备方法和应用。

全硫化热塑性弹性体是八十年代开发的新型材料，是由弹性体与刚性塑料在一定的条件下，通过机械共混的方法来制备的。它兼有塑料和橡胶特性：在常温下显示橡胶的高弹性，高温下又能塑化成型。全硫化热塑性弹性体在相态上是完全交联了的橡胶相分散在塑料基质中。由于橡胶相已经交联，所以全硫化热塑性弹性体的强度、弹性、耐热性及抗压缩永久变形性都比未交联的热塑性弹性体要有很大的提高。同时，耐化学品性以及加工稳定性也有明显改善，而且橡塑共混比可在较大范围内变化，使材料在性能上有更大的调节余地。

在现有技术中全硫化热塑性弹性体是用动态硫化法来制备的。如文献：科技期刊《合成橡胶工业》，1986年第5期361~364页，“动态全硫化乙丙橡胶/聚烯烃共混热塑性弹性体”；科技期刊《化工进展》，1987年第5期16~19页，“聚烯烃型全硫化热塑性弹性体的发展”；朱玉俊编著，“弹性体的力学改性”，北京科学技术出版社，335~395页（1992年）。所谓动态硫化法是指橡胶与塑料共混时，借助交联剂和强烈的剪切应力作用进行硫化反应的过程，其技术关键是在硫化尚未结束之前不能停止混合，并且要有足够的硫化剂量以保证橡胶能够完全硫化。

由于传统的动态硫化法是在共混的过程中对橡胶相进行完全硫化，对交联剂、共混温度、剪切速率、共混时间及相互间的配合等都有很高的要求，而且还需要特殊的共混设备，所以该法的生产成本很高，生产工艺比较复杂，难于控制橡胶相的平均粒径

及硫化程度。在制备饱和橡胶（如丙烯酸酯橡胶、硅橡胶）型全硫化热塑性弹性体方面存在困难，且对设备要求较高。对于全硫化热塑性弹性体来说，橡胶相粒径对其物性影响极大，橡胶相粒径越小，材料的拉伸强度越高及断裂伸长率越高，其加工性能也越好。动态硫化法制备的全硫化热塑性弹性体中橡胶相的粒径大小主要依靠机械共混剪切与化学交联反应之间的平衡来决定，所以橡胶相粒径难以做到很小。如 Coran A.Y. 等人的 *Rubb. Chem. Technol.*, 53 (1), 141 (1980) 所述，动态硫化法制备的全硫化热塑性弹性体的橡胶相平均粒径为 $1\mu \sim 2\mu$ 。此外，由于传统的全硫化热塑性弹性体是在动态硫化法的熔融剪切及硫化的过程中完成橡胶的相反转，使大量的橡胶分散在塑料基体中。因此其橡胶相的外形为不规则形状，这对于全硫化热塑性弹性体的流变及加工性不利。并且，由于动态硫化法中使用硫化剂使橡胶相进行硫化，所以现有的全硫化热塑性弹性体的制品颜色较深，不易得到浅色制品。

本发明的目的是提供一种橡胶相粒径为 $0.02\mu \sim 1\mu$ 的全硫化热塑性弹性体。

本发明的另一目的是提供一种橡胶相的外形为类球形的全硫化热塑性弹性体。

本发明的再一目的是提供一种橡胶相的粒径可控、且外形为类球形的全硫化热塑性弹性体。

本发明的再一个目的是提供所述全硫化热塑性弹性体的制备方法。该方法使用通用的橡塑共混设备，工艺简单，对于橡胶相的粒径及粒径分布和交联度可控性好。

本发明的再一目的是提供该热塑性弹性体用于制备各种成型制品的应用。

一方面，本发明的全硫化热塑性弹性体的分散相即橡胶相平

均粒径一般为 $0.02\mu \sim 1\mu$, 优选为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$, 更优选为 $0.05\mu \sim 0.2\mu$.

另一方面, 本发明的全硫化热塑性弹性体的橡胶相的外形为规整的类球形。在此方面的优选实施方案中, 橡胶相的粒径为 $0.02\mu \sim 1\mu$, 优选为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$, 更优选为 $0.05\mu \sim 0.2\mu$.

在本发明全硫化热塑性弹性体中, 橡胶相与塑料主体的重量比优选为 $30:70 \sim 75:25$, 更优选为 $50:50 \sim 75:25$ 。该全硫化热塑性弹性体橡胶相的凝胶含量以重量比计达 60% 以上, 优选 75% 以上。

对本发明的全硫化热塑性弹性体中橡胶相的橡胶种类没有任何限制, 它例如可以是全硫化的天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、氯丁橡胶、聚丁二烯、丙烯酸酯类橡胶、丁苯吡橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸酯-丁二烯橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶或氟橡胶。

该种全硫化热塑性弹性体的主体塑料包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种: 聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨基、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚砜等。

本发明全硫化热塑性弹性体的制备方法是: 利用橡塑加工中常用的共混法, 将全硫化粉末橡胶与塑料通过橡塑共混设备共混造粒而制得全硫化热塑性弹性体。其中所用全硫化粉末橡胶的平均粒径根据全硫化热塑性弹性体中橡胶相的粒径而定, 一般为 $0.02\mu \sim 1\mu$, 优选为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$, 更优选为 $0.05\mu \sim 0.2\mu$ 。全硫化粉末橡胶与塑料的重量比优选为 $30:70 \sim 75:25$, 更优选为 $50:50 \sim 75:25$ 。在共混过程中可以将粉末橡胶和塑料一次性共混挤出, 也可以将一部分粉末橡胶与塑料共混制成母粒, 然后再与剩下的粉末橡胶进行二次共混挤出。

在制备本发明的全硫化热塑性弹性体时，主体塑料可以包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种：聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺或聚砜等。

本发明方法中全硫化粉末橡胶可以是按照本发明人于 1999 年 12 月 3 日申请的中国专利 99125530.5(其公开内容全部并入本文) 所制备的粉末橡胶，可包括以下全硫化粉末橡胶中的至少一种：全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯类橡胶、全硫化粉末丁苯吡橡胶、全硫化粉末异戊橡胶、全硫化粉末丁基橡胶、全硫化粉末乙丙橡胶、全硫化粉末聚硫橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯-丁二烯橡胶、全硫化粉末聚氨酯橡胶或全硫化粉末氟橡胶等。此种全硫化粉末橡胶的凝胶含量以重量比计达 60% 以上，更优为 75% 以上。

用于本发明方法中的全硫化粉末橡胶是通过用辐照法将相应的橡胶胶乳硫化得到的。例如，可以用市售或自制的橡胶胶乳为原料，加入或不加入交联助剂，用高能射线照射，使其完全硫化，以制备本发明的全硫化粉末橡胶。高能射线源可以选自钴源、X-射线、紫外线或高能电子加速器，优选钴源。辐照剂量与胶乳的种类和配方有关。在一般情况下，辐照剂量应使得橡胶胶乳辐照硫化后得到的全硫化橡胶的凝胶含量达到 60% 重量或更高，优选 75% 重量或更高，更优选 90% 重量或更高。辐照的剂量可以为 0.1 - 30Mrad，优选 0.5 - 20Mrad。如有必要，可以将辐照后的胶乳干燥得到与胶乳中橡胶粒子大小基本相同的全硫化粉末橡胶。干燥过程可以用喷雾干燥器进行也可以用沉淀干燥法进行，如果用喷雾干燥器进行，进口温度可以控制在 100 ~ 200℃，出口温度可

以控制在 20 ~ 80℃。

在制备全硫化粉末橡胶时，对所用的橡胶胶乳原料没有任何限制，可以选自天然橡胶胶乳、丁苯橡胶胶乳、羧基丁苯橡胶胶乳、丁腈橡胶胶乳、羧基丁腈橡胶胶乳、氯丁橡胶胶乳、聚丁二烯橡胶胶乳、丙烯酸酯类橡胶胶乳、丁苯吡橡胶胶乳、异戊橡胶胶乳、丁基橡胶胶乳、乙丙橡胶胶乳、聚硫橡胶胶乳、丙烯酸酯-丁二烯橡胶胶乳、硅橡胶乳液、聚氨酯橡胶胶乳或氟橡胶胶乳。橡胶微粒的粒径可以根据不同的应用而不同。

制备全硫化粉末橡胶时可以不使用交联助剂，也可以使用交联助剂。所用的交联助剂可以是单官能团交联助剂、二官能团交联助剂、三官能团交联助剂、四官能团交联助剂或多官能团交联助剂及其任意组合。所述的单官能团交联助剂的实例包括（但不限于）（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸缩水甘油酯；所述的二官能团交联助剂的实例包括（但不限于）1,4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、二乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯，二乙烯基苯；所述的三官能团交联助剂的实例包括（但不限于）三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇三（甲基）丙烯酸酯；所述的四官能团交联助剂的实例包括（但不限于）季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯；所述的多官能团交联助剂的实例包括（但不限于）二季戊四醇五（甲基）丙烯酸酯。在本文中，“（甲基）丙烯酸酯”指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

这些交联助剂可以任意组合方式使用，只要它们在辐照下有助于辐照硫化即可。

这些交联助剂的加入量随橡胶胶乳的种类和配方不同而变化，一般为纯橡胶重量的 0.1 - 10 % 重量，优选为 0.5 - 9 % 重量，

更优选为 0.7 - 7%重量。

在制备过程中，物料的共混温度即为普通塑料加工中所用的共混温度，可根据基本塑料的熔融温度而定，应该在既保证基体塑料完全熔融又不会使塑料分解的范围内选择。此外，根据加工需要，可在共混物料中适量加入塑料加工的常规助剂和增容剂。

本发明方法中所使用的橡胶共混设备可以是开炼机、密炼机，单螺杆挤出机或双螺杆挤出机等。

本发明的全硫化热塑性弹性体的橡胶相粒径比传统动态硫化方法所制得的全硫化热塑性弹性体的橡胶相粒径可以控制，故其拉伸强度及断裂伸长率得到很大提高，外观好且具有良好的加工性。并且，本发明的全硫化热塑性弹性体的橡胶相外形为规整的类球形，利于流变及加工等性能。此外，本发明全硫化热塑性弹性体在制备时无需加入硫化剂，因此易于制得浅色的全硫化热塑性弹性体制品，本发明的全硫化热塑性弹性体也易于制成各种染色制品。本发明方法使用普通的橡塑共混设备，利用通常的共混挤出法制备，所以工艺简单、设备成本低、操作可控性好，适用于工业化大批量生产的要求。

本发明的全硫化热塑性弹性体性能优异，可用于制备软管、波纹管、垫圈（片）、接头、电器制品、汽车零配件以及建筑材料和运动器材等各种成型制品。将该种全硫化热塑性弹性体进行阻燃改性后，其阻燃制品将会有更大的应用领域。

在以下实施例中，全硫化热塑性弹性体中橡胶相的粒径是采用常规的透射电镜法测量的。

下面结合实施例进一步描述本发明。本发明的范围不受这些实施例的限制，本发明的范围在权利要求书中给出。

附图 1 为实施例 2 所得样品的透射电镜照片。

实施例 1

将平均粒径约为 0.1μ 的全硫化丁苯粉末橡胶（在兰化胶乳研制中心提供的丁苯 - 50 乳液中，按丁苯乳液干胶质量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥后得到）和聚丙烯（燕山石化，牌号 1300）以 70/30 的重量比混合，再加入基于丁苯粉末橡胶和聚丙烯总重量 0.5% 的抗氧剂 Irganox 1010（瑞士 Ciba - Geigy 生产），用德国 WP 公司的 ZSK - 25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：170℃、190℃、190℃、190℃、190℃ 和 195℃（机头温度）。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约 0.1μ ，外形为类球形。

将粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化丁苯橡胶/聚丙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。该热塑性弹性体的白度值为 35.57（GB 2913 - 88），可以方便地染成各种有色制品。

实施例 2

将平均粒径约为 0.1μ 的全硫化丁苯粉末橡胶（与实施例 1 中相同）和聚苯乙烯（燕山石化，牌号 666D）以 70/30 重量比混合，再加入基于丁苯粉末橡胶和聚苯乙烯总重量 0.5% 的抗氧剂 Irganox 1010，用德国 WP 公司的 ZSK - 25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：170℃、185℃、185℃、185℃、185℃ 和 190℃（机头温度）。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约 0.1μ ，外形为类球形。

将粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化丁苯橡胶/聚苯乙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 3

将实施例 2 中的聚苯乙烯改为高抗冲聚苯乙烯（燕山石化，牌号 492J），其余均与实施例 2 相同。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约 0.1μ ，外形为类球形。测得的全硫化丁苯橡胶/高抗冲聚苯乙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 4

将实施例 1 中的聚丙烯（牌号 1300）改为聚丙烯（燕山石化，牌号 1740），其余均与实施例 1 相同。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约 0.1μ ，外形为类球形。测得的全硫化丁苯橡胶/聚丙烯热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 5

将平均粒径约为 0.15μ 的全硫化羧基丁苯粉末橡胶（在燕山石化生产的牌号为 XSBRL - 54B1 羧基丁苯乳液中，按羧基丁苯乳液干胶质量的 3% 混入交联助剂丙烯酸异辛酯后，进行辐照硫化，辐照剂量为 2.5Mrad，经喷雾干燥后得到）和尼龙 6（日本宇部兴产 1013B）以 75/25 的重量比混合，再加入基于羧基丁苯粉末橡胶和尼龙 6 总重量 0.5% 的抗氧剂 Irganox 1010，用德国 WP 公司的 ZSK - 25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：210℃、225℃、225℃、225℃、230℃ 和 225℃（机头温度）。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约 0.15μ ，外形为类球形。

将粒料分别用压片法和注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 6

除全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6 按 50/50 的重量比混合外，其余均与实施例 5 相同。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约 0.15μ ，外形为类球形。测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 7

采用与实施例 5 中相同的全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6，按 70/30 的重量比混合，在 Brabender 单螺杆挤出机上挤出造粒，挤出机温度为 160、190、230、225℃。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约 0.15μ ，外形为类球形。

将粒料用注塑法制成标准样条，进行各项性能测试，测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 8

将平均粒径约为 0.15μ 的全硫化羧基丁苯粉末橡胶（除辐照剂量为 10Mrad 外，其它与实施例 5 中所述相同）和尼龙 6（日本宇部兴产 1013B）以 40/30 的重量比混合，再加入基于羧基丁苯粉末橡胶和尼龙 6 总重量 0.7% 的抗氧剂 Irganox 1010，在 Brabender 单螺杆挤出机上挤出造粒，挤出机温度为 160、190、230、225℃。然后再将所得粒料与前述羧基丁苯粉末橡胶以 70/30 的重量比混合，最终羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6 的重量比为 70/30。用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒，挤出机各段温度分别为：210℃、225℃、225℃、225℃、230℃ 和 225℃（机头温度）。对所得粒料进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相

的平均粒径为约 0.15μ , 外形为类球形。

再将最后所得粒料用注塑法制成标准样条, 进行各项性能测试, 测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 9

将平均粒径约为 0.05μ 的全硫化羧基丁腈粉末橡胶(在兰化胶乳研制中心生产的牌号为 XNBRL 的羧基丁腈乳液中, 按羧基丁腈乳液干胶质量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照硫化, 辐照剂量为 10Mrad, 经喷雾干燥后得到)和尼龙 6 (日本宇部兴产 1013B) 以 70/30 的重量比混合, 再加入基于羧基丁腈粉末橡胶和尼龙 6 总重量 0.5% 的抗氧剂 Irganox 1010, 用德国 WP 公司的 ZSK - 25 型双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出机各段温度分别为: 210℃、225℃、225℃、225℃、230℃ 和 225℃ (机头温度)。对所得粒料进行分析, 测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约 0.05μ , 外形为类球形。

将粒料用注塑法制成标准样条, 进行各项性能测试, 测得的全硫化羧基丁腈橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 10

将平均粒径约为 0.5μ 的全硫化天然橡胶粉末 (在北京乳胶厂提供的天然橡胶乳液中, 按天然橡胶乳液干胶质量的 5% 混入交联剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后, 进行辐照硫化, 辐照剂量为 15Mrad, 经喷雾干燥后得到) 和高密度聚乙烯树脂 (北京助剂二厂生产, 牌号为 J - 1) 以 70/30 的重量比混合, 再加入基于天然橡胶粉末和高密度聚乙烯树脂总重量 0.5% 的抗氧剂 Irganox 1010, 用 Brabender 液合机共混 2 分钟, 液合机油浴温度为 160

℃。对所得样品进行分析，测得该热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为约 0.5μ ，外形为类球形。

所得样品用双辊开炼机成片（温度：160℃），然后压片制样，进行各项性能测试，测得的全硫化天然橡胶/聚乙烯热塑性弹性体结果列于表1中。

表 1

		拉伸断裂强度 (MPa)	拉伸断裂伸长度 (%)	拉伸永久变形 (%)	100% 定伸强度 (MPa)	邵氏硬度
实施例 1		13.7	267	24	13.0	27(HD)
实施例 2		10.1	90	25	—	33(HD)
实施例 3		8.6	89	18	—	28(HD)
实施例 4		8.7	273	17	8.1	21(HD) 86(HA)
实施 例 5	压片	17.0	175	61	11.8	40(HD)
	注塑	16.4	216	101	10.5	40(HD)
实施 例 6	压片	29.4	188	96	23.2	—
	注塑	27.6	200	129	22.5	56(HD)
实施例 7		19.2	134	38	—	39(HD)
实施例 8		19.8	167	70	—	46(HD)
实施例 9		19.1	126	28	—	40(HD)
实施例 10		15.0	438	122	—	86(HA)
测试标准	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D2240-95	

权 利 要 求

1. 一种全硫化热塑性弹性体，其特征在于该全硫化热塑性弹性体中的橡胶相平均粒径为 $0.02\mu \sim 1\mu$ 。
2. 一种全硫化热塑性弹性体，其特征在于该全硫化热塑性弹性体中橡胶相的外形为类球形。
3. 根据权利要求 2 的所述的全硫化热塑性弹性体，其特征在于该全硫化热塑性弹性体中橡胶相的平均粒径为 $0.02\mu \sim 1\mu$ 。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体，其特征在于所述橡胶相平均粒径为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$ ，更优选为 $0.05\mu \sim 0.2\mu$ 。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体，其特征在于橡胶相与塑料的重量比为 30: 70 ~ 75: 25，优选为 50: 50 ~ 75: 25。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体，其特征在于所述橡胶相的凝胶含量以重量比计 $\geq 60\%$ ，优选 $\geq 75\%$ 。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体，其特征在于所述全硫化热塑性弹性体的主体塑料包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种：聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚砜。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的全硫化热塑性弹性体，其特征在于所述全硫化热塑性弹性体的橡胶相包括以下橡胶的至少一种：天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、氯丁橡胶、硅橡胶、丙烯酸酯类橡胶、丁苯吡橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶、聚硫橡胶、丙烯

酸酯 - 丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶或氟橡胶。

9. 一种制备全硫化热塑性弹性体的方法，它包括将全硫化粉末橡胶与塑料共混的步骤。

10. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于全硫化粉末橡胶与塑料的重量比为 30: 70 ~ 75: 25，优选 50: 50 ~ 75: 25。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶的平均粒径为 $0.02\mu \sim 1\mu$ 。

12. 根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶的外形为类球形。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶的平均粒径为 $0.02\mu \sim 1\mu$ 。

14. 根据权利要求 9 - 13 中任一项所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶的平均粒径为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$ ，优选为 $0.05\mu \sim 0.2\mu$ 。

15. 根据权利要求 9 - 14 中任一项所述的方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶包括下列橡胶中的至少一种：全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯类橡胶、全硫化粉末丁苯吡橡胶、全硫化粉末异戊橡胶、全硫化粉末丁基橡胶、全硫化粉末乙丙橡胶、全硫化粉末聚硫橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯 - 丁二烯橡胶、全硫化粉末聚氨酯橡胶或全硫化粉末氟橡胶。

16. 根据权利要求 9 - 15 中任一项所述的方法，其特征在于，所述塑料包括以下聚合物及其共聚物中的至少一种：聚酰胺、聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、聚酯、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯乙烯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚酰亚胺、聚砜。

17. 权利要求 1-8 中任一项的或权利要求 9-16 中任一项的方法制备的全硫化热塑性弹性体用于制备成型制品的应用。

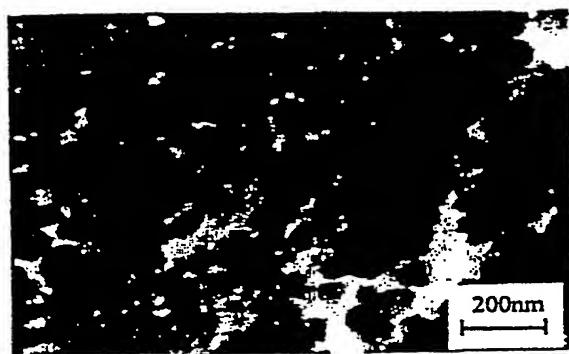


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN01/00972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 08-113679 07.May.1996(07.05.1996), example	1,5~8
X	US 5298211 29.Mar.1994(29.03.1994), whole document	2,5~8
X	JP 11-078282 23.Mar.1999(23.03.1999), whole document	1,4~8
A	JP 10-314341 02.Dec.1998(02.12.1998), whole document	1,4~8

Further documents are listed in the continuation of Box C See patent family annex.

Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

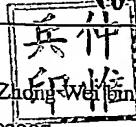
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 09.Feb.2002	Date of mailing of the international search report 7. May. 2002 (07.03.02)
Name and mailing address of the ISA/CN 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, 100088 Beijing, China Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer Zhong Wei Ping  Telephone No. 86-10-62093387

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CN01/00972**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

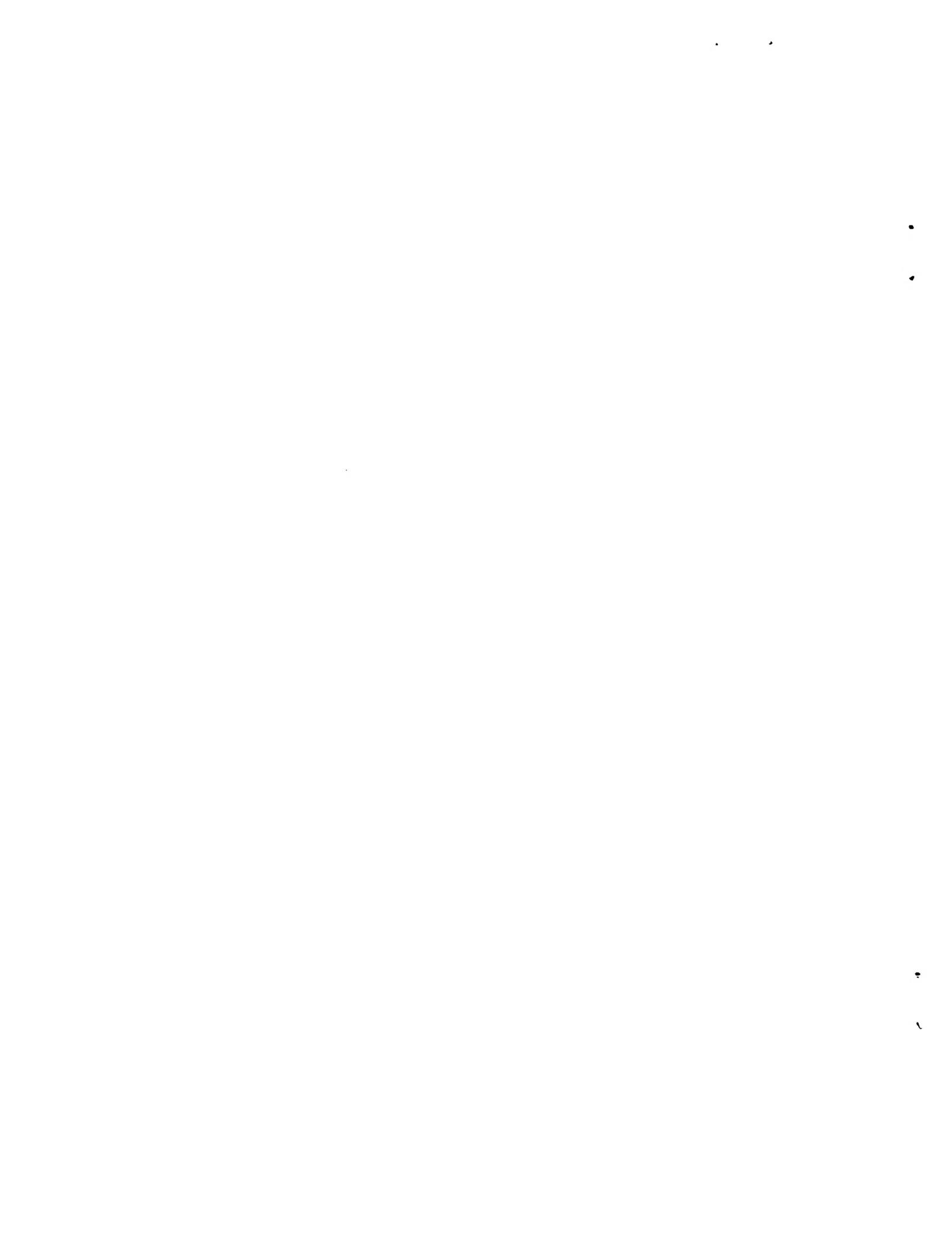
Remark on protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN01/00972

Patent document cited in research report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 08-113679	07.05.1996	US 6096830	01.08.2000
US 5298211	29.03.1996	JP 03-031022B2	10.04.2000
		EP 547843A1	23.06.1993
		JP 05-170930	09.07.1993
		CA 2082372	20.06.1993
		TW 224440A	01.06.1994
		EP 547843B1	06.12.1995
		DE 69206584EE	18.01.1996
JP 11-078282	23.03.1999	none	
JP 10-314341	02.12.1998	none	



国际检索报告

国际申请号

PCT/CN01/00972

A. 主题的分类

IPC7 C08L101/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域 IPC C08L

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
X	JP 08-113679 7.5月1996(7.5.1996), 实施例	1,5~8
X	US5298211 29.3月1994(29.3.1994), 全文	2,5~8
X	JP 11-078282 23.3月1999(23.03.1999), 全文	1,4~8
X	JP 10-314341 02.12月1998(02.12.1998), 全文	1,4~8

 其余文件在C栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇

引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时,

权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期 9.2月2002(9.2.2002)	国际检索报告邮寄日期 07.31 2002 (07.03.02)
国际检索单位名称和邮寄地址 ISA/CN 中国北京市海淀区西土城路6号(100088) 传真号: 86-10-62019451	受权官员 仲惟兵 电话号码: 86-10-62093387 

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN01/00972

第I栏 关于某些权利要求不能作为检索主题的意见(接第1页第1项)

按条约 17(2)(a)对某些权利要求未作国际检索报告的理由如下:

1. 权利要求 (编号) :

因为它们涉及到不要求本国际检索单位检索的主题, 即:

2. 权利要求 (编号) :

因为它们涉及到国际申请中不符合规定的要求的部分, 以至于不能进行任何有意义的国际检索,
具体地说:

3. 权利要求 (编号) :

因为它们是从属权利要求, 并且没有按照细则 6.4(a)第 2 句和第 3 句的要求撰写。

第II栏 关于缺乏发明单一性时的意见(接第1页第2项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明, 即:

1. 由于申请人按时缴纳了所要求缴纳的全部附加检索费, 本国际检索报告针对全部可作检索的权利要求。

2. 由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求都进行检索, 本国际检索单位未通知缴纳任何附加费。

3. 由于申请人仅按时缴纳了部分所要求缴纳的附加检索费, 本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求。具体地说, 是权利要求 (编号) :

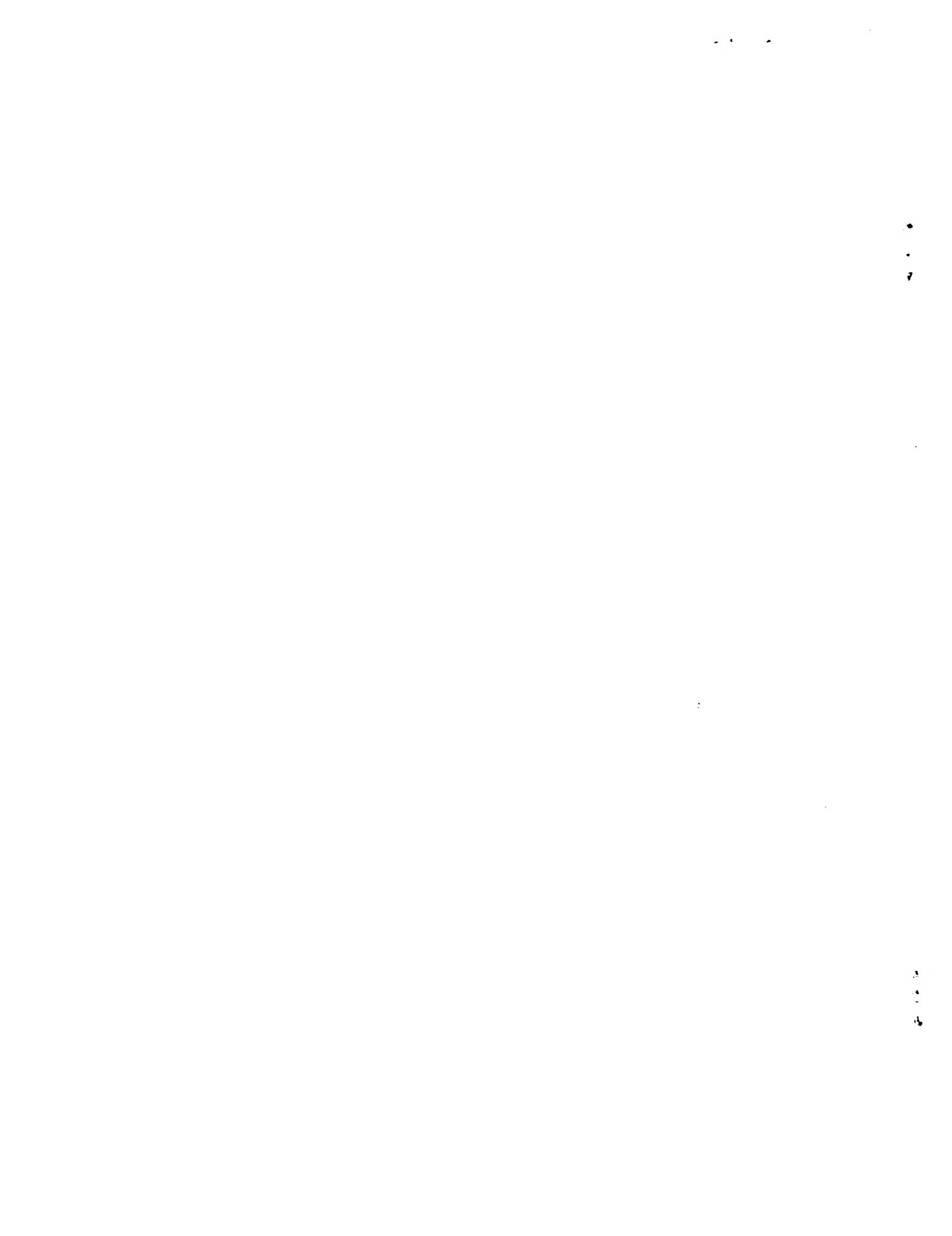
4. 申请人未按时缴纳所要求的附加检索费。因此, 本国际检索报告仅涉及权利要求中首先提到的发明;
包含该发明的权利要求是 (编号) :

关于异议的说明: 申请人的异议书随附加检索费同时提交。
 支付附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告
关于同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN01/00972

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
JP 08-113679	07.05.1996	US 6096830	01.08.2000
US 5298211	29.03.1996	JP 03-031022B2 EP 547843A1 JP 05-170930 CA 2082372A TW 224440A EP 547843B1 DE 69206584EE	10.04.2000 23.06.1993 09.07.1993 20.06.1993 01.06.1994 06.12.1995 18.01.1996
JP 11-078282	23.03.1999	无	
JP 10-314341	02.12.1998	无	



(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2001年12月27日(27.12.01)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 01/98395 A1

- (51) 国际分类号⁷: C08G 77/04, 77/06, C08J 3/12, 3/26, 3/28, C08K 5/00
- (74) 代理人: 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW
OFFICE); 中国北京市复兴门内大街158号远洋大厦
10层, Beijing 100031 (CN).
- (21) 国际申请号: PCT/CN01/00973
- (22) 国际申请日: 2001年6月15日(15.06.01)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权: 00109217.0 2000年6月15日(15.06.00) CN
- (71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN). 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院(CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION BEIJING RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL INDUSTRY) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN).
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人(仅对美国): 张晓红(ZHANG, Xiaohong) [CN/CN]; 乔金梁(QIAO, Jinliang) [CN/CN]; 魏根栓(WEI, Genshan) [CN/CN]; 高建明(GAO, Jianming) [CN/CN]; 刘铁群(LIU, Yiqun) [CN/CN]; 张师军(ZHANG, Shijun) [CN/CN]; 宋志海(SONG, Zhihai) [CN/CN]; 李久强(LI, Jiuqiang) [CN/CN]; 朱铁才(ZHU, Yicai) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区北三环东路14号, Beijing 100013 (CN).
- (81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW
- (84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人在国际申请日有权利申请并被授予专利(细则4.17(ii))对除美国以外的所有指定国
- 关于申请人在国际申请日有权利要求该在先申请的优先权(细则4.17(iii))对除美国以外的所有指定国
- 发明人资格(细则4.17(iv))仅对美国

本国际公布:

- 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: SILICONE RUBBER IN THE FORM OF A FINELY DIVIDED POWDER, METHOD FOR THE PRODUCTION AND THE USE OF THE SAME

(54) 发明名称: 全硫化粉末硅橡胶及其制备方法和用途



(57) Abstract: The present invention relates to a novel cured silicone rubber in the form of a finely divided powder and to a method for the production and the use of the same. The powdered, cured silicone rubber is prepared by irradiating a low molecular-weight organ silicon polymer or copolymer emulsion with high-energy rays. The content of gel is more than 60%. The powdered, cured silicone rubber can be compounded with various plastics and dispersed readily in the plastics matrix. It is used as flexibilizer for plastics, processing lubricant, and self-lubricating agent and the like, also as filling auxiliary additive used in cosmetic, ink, paint and coating and so on.



(57) 摘要

本发明提供了一种新颖的全硫化粉末硅橡胶及其制备方法和应用。这种全硫化粉末硅橡胶是用低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液经高能射线源辐照制备的。其凝胶含量可达 60% 以上。该全硫化粉末硅橡胶与各种塑料组合，极易分散在塑料母体中，可用作塑料增韧剂、加工润滑剂和自润滑剂等，也可用作化妆品、油墨、油漆和涂料等的填加助剂。

全硫化粉末硅橡胶及其制备方法和用途

本发明涉及粉末橡胶。更具体地说，本发明涉及非化学交联法制备的全硫化粉末硅橡胶和这种全硫化粉末硅橡胶的制备方法和应用。

硅橡胶从形态上一般呈块状、粉状、粒状等。在硫化粉末硅橡胶中，除通过化学交联法制备的硫化粉末硅橡胶外，其它的硫化粉末硅橡胶未见文献报道。

对化学交联法制备的硫化粉末硅橡胶及其制备方法报道的文献较多，例如美国专利 US No. 4743670 (1988 年 5 月 10 日) 公开了一种高度分散的粉末状硫化粉末硅橡胶和该硫化粉末硅橡胶的制备方法。该硫化粉末硅橡胶有均匀颗粒形状和粒径，体积电阻率大于 10^{13} 欧姆·厘米。该硫化粉末硅橡胶的制备方法包括(1) 在表面活性剂存在下，在保持 $0^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 的水中，制备加热可硫化的液体硅橡胶组合物的分散液；(2) 把(1) 中制备的分散液分散在至少保持在 50°C 的液体中，使液体硅橡胶组合物硫化成粉末和(3) 分离硫化的粉末硅橡胶。

美国专利 US No. 4742142 (1988 年 5 月 3 日) 报导了一种粉末硅橡胶的制备方法，它包括，用液体于 $0^{\circ}\text{C} \sim 25^{\circ}\text{C}$ 加热可硫化的组合物，将其在含表面活性剂的水中乳化成乳液，然后将该乳液喷入至少为 25°C 温度的水浴中，充分硫化硅橡胶组合物中的各组分。

美国专利 US No. 4749765 (1988 年 6 月 7 日) 揭示了一种均匀粒径的粉末硅橡胶的制备方法，该方法包括(1) 在 -60°C 至 $+5^{\circ}\text{C}$ 的温度下，把液体硅橡胶组合物的各组分混合在一起，制备一种液体硅橡胶组合物并保持在该温度下；(2) 把(1) 中制备的液体硅橡胶组合物喷入 $80^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 的热空气中，生成粒状物；

(3) 硫化(2)中制备的粒状物；和(4)回收制备的粉末硅橡胶。

美国专利 US No. 5837793 (1998 年 11 月 17 日) 公开了从可硫化的硅酮组合物制备的硫化粉末硅橡胶及其制备方法。该粉末硅橡胶具有高度的亲水性和柔软感，平均粒径小于 500 微米。其制备方法是(1)硫化可硫化的包括特殊的聚有机硅氧烷的硅酮组合物，生成硫化硅橡胶，和(2)喷雾干燥所生成的硫化硅橡胶。生成硫化硅橡胶的硫化反应可以是链烯基与硅键合的氢之间的加成反应、硅键合的羟基与硅键合的氢之间的缩合反应、有机过氧化物诱导的反应和 UV 诱导的反应。

以上现有技术报导的粉末硅橡胶一般要用特殊的硅橡胶组合物作原料，在较低温度下，将其乳化并通过化学交联的方法制成硫化的粉末硅橡胶。在现有方法中作为原料的特殊的硅橡胶组合物及其乳液制备复杂、成本较高，而且化学交联法制备的粉末硅橡胶其粒径和凝胶含量也较难控制，不能得到粒径足够小的全硫化粉末硅橡胶。

如果能够提供粒径达到纳米级的全硫化粉末硅橡胶，使其具有纳米材料的特性，将是硅橡胶领域所希望的。此外，如果能够提供一种简便的制备全硫化粉末硅橡胶的方法，不象先有技术那样必须以成本较高、制备复杂的特制硅橡胶组合物作为原料，也是硅橡胶领域所希望的。

本发明人经过长期深入的研究后发现，将常规的低分子量有机硅聚合物或共聚物用高能射线照射后，经干燥就可制成全硫化的粉末硅橡胶。这种粉末硅橡胶的粒径可控，可达到纳米极，凝胶含量也易于控制。可用作塑料的增韧剂、加工润滑剂或自润滑剂等，也可作用化妆品、油墨、油漆和涂料等的填加助剂，具有优异的性能，因而具有广阔的应用前景和重大的经济意义。

因此，本发明的一个目的是新供一种新的全硫化粉末硅橡胶。

本发明的另一目的是提供一种制备全硫化粉末硅橡胶的制备方法。

本发明的再一目的是提供所述全硫化粉末硅橡胶用于上述目的的用途。

本发明提供一种纳米级的全硫化粉末硅橡胶。该全硫化粉末硅橡胶橡胶粒子的平均粒径可以 $\leq 1\mu$, 一般为 $0.02\mu \sim 1\mu$, 优选为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$, 更优选为 $0.05\mu \sim 0.1\mu$.

本发明全硫化粉末硅橡胶中的每个微粒都是均相的、非核壳、非夹层结构。即单个微粒在组成上都是均质的，在现有显微技术的观察下微粒内没有发现分层、分相等不均相的现象。

本发明选取低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液为原料，通过辐照交联将硅橡胶粒子粒径固定。辐照交联的乳液经干燥后，得到全硫化粉末硅橡胶。该全硫化粉末硅橡胶的橡胶粒子平均粒径的大小由原料乳液中粒子的平均粒径大小决定，并与其基本保持一致。作为原料的低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液中的橡胶粒子平均粒径大小根据聚合工艺条件的变化而不同，一般来说该粒径可以 $\leq 1\mu$, 通常为 $0.02\mu \sim 1\mu$, 优选为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$, 更优选为 $0.05\mu \sim 0.1\mu$. 故本发明所得的全硫化粉末硅橡胶橡胶粒子的平均粒径可以 $\leq 1\mu$, 通常为 $0.02\mu \sim 1\mu$, 优选为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$, 更优选为 $0.05\mu \sim 0.1\mu$.

本发明中用作原料的低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液包括线型或环状低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液。优选线型低分子量有机硅聚合物乳液，例如硅油乳液，包括二甲基硅油乳液、二乙基硅油乳液、甲基苯基硅油乳液及甲基氢硅油乳液等，它们均可通过市售而得。相应地，本发明可以得到这些硅橡胶的全硫化粉末。

本发明全硫化粉末硅橡胶是一种凝胶含量按重量比计一般达

60%以上、无需隔离剂即可自由流动的硅橡胶粉末。当然如果需要，本发明的全硫化粉末硅橡胶中也可以加入隔离剂，以进一步提高其可流动性和抗粘连性。本发明的全硫化粉末硅橡胶按重量比计其凝胶含量达60%以上，优选75%以上，更优选85%以上。凝胶含量是本领域中用于表征橡胶交联程度的一种常用参数，它可以按照本领域熟知的方式进行测定。

本发明的全硫化粉末硅橡胶的粒子是以聚集态形式存在的。当上述的全硫化粉末硅橡胶与塑料或其它材料混合时，这些粒子极易均匀分散在基体材料中，并保持原料乳液中硅胶粒子的粒径。

本发明全硫化粉末硅橡胶是通过用辐照法将相应的硅橡胶乳液硫化得到的。例如，具体制备方法可以是：以低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液为原料，加入或不加入交联助剂，用高能射线照射，使其完全硫化。高能射线源选自钴源、X-射线、紫外线或高能电子加速器，优选钴源。辐照剂量可以为5~30Mrad，优选10~20Mrad。将辐照后的乳液经干燥就得到与乳液中橡胶粒子大小基本相同的全硫化粉末硅橡胶。干燥过程可以用喷雾干燥器进行也可以用沉淀干燥法进行，如果用喷雾干燥器进行，进口温度可以控制在100~200℃，出口温度可以控制在20~80℃。

在制备本发明的全硫化粉末硅橡胶时，对所用的低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液的种类没有任何限制，具体实例如上所述，优选为硅油乳液。根据欲制得的全硫化粉末硅橡胶的平均粒径，选择具有相应平均粒径的橡胶粒子的乳液作为原料。因此，乳液中橡胶粒子平均粒径可以 $\leq 1\mu$ ，一般为 $0.02\mu \sim 1\mu$ ，优选为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$ ，更优选为 $0.05\mu \sim 0.1\mu$ 。这些低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液如硅油乳液，均可通过市售得到。

制备本发明的粉末硅橡胶可以不使用交联助剂，也可以使用交联助剂。所用的交联助剂可以是单官能团交联助剂、二官能团

交联助剂、三官能团交联助剂、四官能团交联助剂或多官能团交联助剂及其任意组合。所述的单官能团交联助剂的实例包括但不限于(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯；所述的二官能团交联助剂的实例包括但不限于1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯；所述的三官能团交联助剂的实例包括但不限于三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯；所述的四官能团交联助剂的实例包括但不限于季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯；所述的多官能团交联助剂的实例包括但不限于二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。在本文中，“(甲基)丙烯酸酯”指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

这些交联助剂可以使用一种，也可以任意组合方式使用，只要它们在辐照下有助于辐照硫化就行。

这些交联助剂的加入量一般按重量比为乳液中固含量的0.1~10%，优选为0.5~7%，更优选为0.7~5%。

制备本发明的粉末硅橡胶所使用的高能射线源为通用的钴源、X-射线、紫外线或高能电子加速器，优选用钴源。辐照剂量一般是控制乳液辐照硫化后，凝胶含量按重量比计达60%以上，优选达75%以上，更优选85%以上。辐照剂量可以为5~30Mrad，优选10~20Mrad。

本发明全硫化粉末硅橡胶的平均粒径是用透射电镜法测得的。

本发明全硫化粉末硅橡胶的凝胶含量是按照如下方法测得的：将辐照后的胶乳滴在蒸发皿上，置于阴凉处干燥成膜，待膜的质量不再发生变化后，称取0.1g左右的胶膜，用铜网包好，在

甲苯中煮沸，煮沸时间以铜网及胶膜充分干燥后的质量基本不变为准，一般约为 8 小时。然后将充分煮泡过的铜网及胶膜完全干燥，准确称取胶膜的重量。胶膜煮泡后重量与煮泡前重量之比即为凝胶含量。

本发明的粉末硅橡胶可用作塑料的增韧剂、加工润滑剂或自润滑剂等，也可用作化妆品、油墨、油漆和涂料等的填加助剂。基本使用方法是将全硫化粉末硅橡胶以干燥的交联粉末或未干燥的交联乳液形态与基体材料按一定比例混合，如果需要，适量加入加工助剂和增容剂，并通过通用的加工设备加工。使用该全硫化粉末硅橡胶作为塑料改性剂，可提高塑料主体的韧性等物理性能，还可以改善其加工性能及表面光泽度。

本发明的这种以聚集态形式存在的全硫化粉末硅橡胶，粒径小且粒度均匀，极易分散在塑料母体中，可与各种塑料混合，用作塑料的增韧剂、加工润滑剂和自润滑剂等，也可用作化妆品、油墨、油漆和涂料等的填加助剂，具有重大的经济意义；该全硫化粉末硅橡胶利用低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液经辐照而得，制备工艺简单、成本较低，粒径及凝胶含量可控性好，易于生产及推广应用。

下面用实施例并结合附图进一步描述本发明，本发明的范围不受这些实施例的限制。本发明的范围在权利要求书中给出。

附图 1 为实施例 1 所述的辐照硫化后的硅油乳液中硅橡胶粒子的透射电镜照片。

实施例 1

取固含量为 30%（重量）的市售二甲基硅油乳液（北京化工二厂 牌号：QR-01，粘均分子量为 14.6 万）5Kg，置于一容器中，在搅拌下滴加三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 75g，滴加完成后，

继续搅拌一小时。混合均匀后的乳液用钴源辐照，剂量为 20Mrad。辐照后的乳液通过喷雾干燥器喷雾干燥，喷雾干燥器的进口温度为 130℃ ~ 150℃，出口温度为 40℃ ~ 60℃。于旋风分离器中收集干燥后的粉末硅橡胶样品 1。测定其凝胶含量为 81%。用透射电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.2μ（见附图 1）。

实施例 2

除用 15Mrad 剂量辐照外，其它均与实施例 1 中的相同，得到粉末硅橡胶样品 2。测定其凝胶含量为 80.5%。用透射电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.2μ。

实施例 3

除用 10Mrad 剂量加照外，其它均与实施例 1 中的相同，得到粉末硅橡胶样品 3。测定其凝胶含量为 79.1%。用透镜电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.2μ。

实施例 4

除交联助剂用二乙烯基苯 30g 外，其它均与实施例 1 中的相同，得到粉末硅橡胶样品 4。测定其凝胶含量为 79.8%。用透射电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.2μ。

实施例 5

除交联助剂用二乙二醇二丙烯酸酯 60g、辐照剂量为 10Mrad 外，其它均与实施例 1 中的相同，得到粉末硅橡胶样品 5。测定其凝胶含量为 80.0%。用透射电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.2μ。

实施例 6

取固含量为 30%（重量）的市售二甲基硅油乳液（上海树脂厂出品，牌号为 289 型阴离子羟基硅油乳液，粘均分子量为 20 万）5Kg，置于一容器中，在搅拌下滴加三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 15g，滴加完成后，继续搅拌一小时。混合均匀后的乳液用钴源辐照，剂量为 15Mrad。辐照后的乳液通过喷雾干燥器喷雾干燥，喷雾干燥器的进口温度为 130℃ ~ 150℃，出口温度为 40℃ ~ 60℃，于旋风分离器中收集干燥后的粉末硅橡胶样品 6。测定其凝胶含量为 80.8%。用透射电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.15μ。

实施例 7

除用 10Mrad 剂量辐照外，其它均与实施例 6 中的相同，得到粉末硅橡胶样品 7。测定其凝胶含量为 81.1%。用透射电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.15μ。

实施例 8

除用 5Mrad 剂量辐照外，其它均与实施例 6 中的相同，得到粉末硅橡胶样品 8。测定其凝胶含量为 68.8%。用透射电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.15μ。

实施例 9

除交联助剂用丙烯酸异辛酯外，其它均与实施例 6 中的相同，得到粉末硅橡胶样品 9。测定其凝胶含量为 78%。用透镜电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.15μ。

实施例 10

除不使用交联助剂、辐照剂量为 7.5Mrad 外，其它均与实施例 6 中的相同，得到粉末硅橡胶样品 10。测定其凝胶含量为 73.5 %。用透射电镜法测得的辐照硫化后的胶乳粒子的粒径约为 0.15 μ 。

权 利 要 求

1. 一种除通过化学交联法制备的硫化粉末硅橡胶以外的全硫化粉末硅橡胶。
2. 根据权利要求 1 所述的全硫化粉末硅橡胶，其特征在于所述全硫化粉末硅橡胶橡胶粒子的平均粒径为 $0.02\mu - 1\mu$ ，优选为 $0.05\mu \sim 0.5\mu$ 之间，更优选为 $0.05\mu \sim 0.1\mu$ 。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的全硫化粉末硅橡胶，其特征在于所述全硫化粉末硅橡胶以重量比计其凝胶含量 $\geq 60\%$ ，优选 $\geq 75\%$ 。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的全硫化粉末硅橡胶，其特征在于所述全硫化粉末硅橡胶颗粒为均相结构。
5. 一种制备全硫化粉末硅橡胶的方法，它包括，用辐照法将相应的原料硅橡胶硫化的步骤。
6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，辐照采用高能射线源进行，原料硅橡胶是低分子量有机硅聚合物或共聚物的乳液，其中加入或不加入交联助剂，辐照后再经干燥即得到全硫化粉末硅橡胶。
7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述的低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液为硅油乳液。
8. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于所述的高能射线源选自钴源、X-射线、紫外线或高能电子加速器，优选钴源。
9. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于辐照剂量为 5~30Mrad，优选 10~20Mrad。
10. 根据权利要求 6-9 中任一项所述的方法，其特征在于，在辐照时使用了交联助剂，选自单官能团交联助剂、二官能团交联助剂、三官能团交联助剂、四官能团交联助剂、多官能团交联

助剂及其任意组合。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于所述交联助剂选自(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)甲基丙烯酸缩水甘油酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙烯基苯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯或二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及其任意组合。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的方法，其特征在于交联助剂的加入量为低分子量有机硅聚合物或共聚物乳液中固含量重量的 0.1~10%，优选 0.5~7%，更优选 0.7~5%。

13. 根据权利要求 6~12 中任一项的方法，其特征在于干燥是用喷雾干燥器进行喷雾干燥或用沉淀干燥法进行，优选喷雾干燥。

14. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于喷雾干燥器的进口温度为 100℃~200℃，出口温度为 20℃~80℃。

15. 权利要求 1~4 中任一项所述的或权利要求 5~14 中任一项的方法得到的全硫化粉末硅橡胶用作塑料的增韧剂、加工润滑剂或自润滑剂或者用作化妆品、油墨、油漆和涂料的填加助剂的用途。





Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN01/00973

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G77/04 77/06 C08J3/12 3/26 3/28 C08K5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G77 C08J3 C08L83 C08K5

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-169910 A 30 June 1997	1
A	US 5 538 793 A 23 July 1996	1
A	JP 8-109262 A 30 April 1996	1
A	US 5 082 732 A 21 January 1992	1
A	JP 4-202227 A 23 July 1992	1
A	US 4 362 674 A 07 December 1982	1

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September 2001

Date of mailing of the international search report
18 OCT 2001 (18.10.01)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62093867

Authorized officer



Telephone No. 86-10-62093867

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
 PCT/CN01/00973

Patent document Cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 9-169910 A	30-06-1997	NONE	
US 5538793 A	23-07-1996	EP 661334 A JP 7-196815 A	05-07-1995 01-08-1995
JP 8-109262 A	30-04-1996	NONE	
US 5 082 732 A	21-01-1992	DE 3920332 A JP 2-084412 A KR 9204607 B1	28-12-1989 26-03-1990 11-06-1992
JP 4-202227 A	23-07-1992	NONE	
US 4362674 A	07-12-1982	US 4490314 A	25-12-1984

A. 主题的分类

IPC 7 C08G77/04 77/06 C08J3/12 3/26 3/28 C08K5/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC 7 C08G77 C08J3 C08L83 C08K5

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	JP 9-169910 A(30. 06. 1997)	1
A	US 5 538 793 A(23. 07. 1996)	1
A	JP 8-109262 A(30. 04. 1996)	1
A	US 5 082 732 A(21. 01. 1992)	1
A	JP 4 -202227 A(23. 07. 1992)	1
A	US 4 362 674 A(07. 12. 1982)	1

 其余文件在 C 栏的续页中列出。 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期 24. 09. 2001	国际检索报告邮寄日期 18. 10月 2001 (18. 10. 01)
国际检索单位名称和邮寄地址 ISA/CN 中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088) 传真号: 86-10-62019451	受权官员 刘亚 电话号码: 86-10-62093867 

际检索报告
同族专利成员的情报

国际申请号
PCT/CN01/00973

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利成员	公布日期
JP 9-169910 A	30-06-1997	无	
US 5538793 A	23-07-1996	EP 661334 A JP 7-196815 A	05-07-1995 01-08-1995
JP 8-109262 A	30-04-1996	无	
US 5082732 A	21-01-1992	DE 3920332 A JP 2-084412 A KR 9204607 B1	28-12-1989 26-03-1990 11-06-1992
JP 4-202227 A	23-07-1992	无	
US 4362674 A	07-12-1982	US 4490314 A	25-12-1984